

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

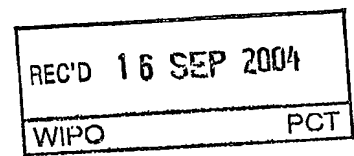
26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 7 9 0 8 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 7 9 0 8 3 ]



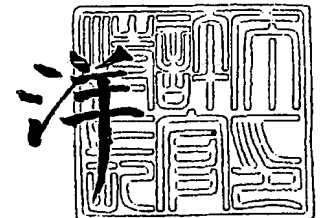
出 願 人            積水化学工業株式会社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   9 月   3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



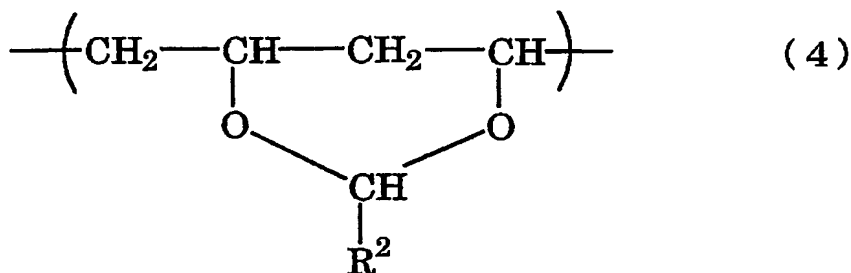
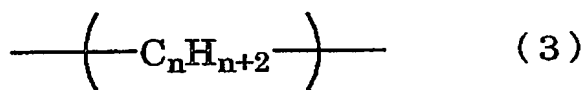
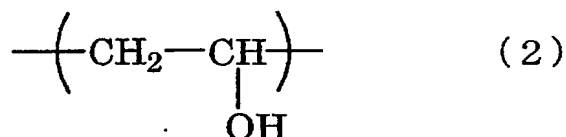
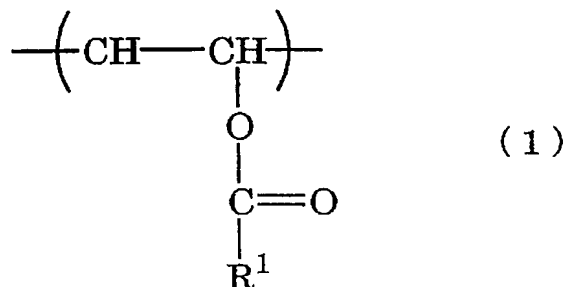
【書類名】 特許願  
【整理番号】 04P00235  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01G 4/12  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内  
    【氏名】 高橋 英之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内  
    【氏名】 伊井 大三  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002174  
    【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100086586  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 安富 康男  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-183187  
    【出願日】 平成15年 6月26日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 033891  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記一般式 (1)、(2)、(3) 及び (4) で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有することを特徴とする導電ペースト用バインダー樹脂。

## 【化 1】



式中、 $\text{R}^1$  は、炭素数 1～20 の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は、水素、炭素数 1～20 の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表す。また、 $n$  は 1～8 の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式 (1) で表される構造単位の含有量は 0.001～20 モル%、一般式 (2) で表される構造単位の含有量は 20～58 モル%、一般式 (3) で表される構造単位の含有量は 1～20 モル%、一般式 (4) で表される構造単位の含有量は 32～78 モル%である。

## 【請求項 2】

$\text{R}^2$  は、 $\text{CH}_3$  及び/又は  $\text{C}_3\text{H}_7$  であることを特徴とする請求項 1 記載の導電ペースト用バインダー樹脂。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の導電ペースト用バインダー樹脂を含有することを特徴とする導電ペースト。

## 【請求項 4】

請求項 1 又は 2 記載の導電ペースト用バインダー樹脂 1～10 重量%、導電性成分を含む

無機固形分 30～70 重量%、及び、分散剤 0.05～5 重量%を含有し、他の全量が溶剤成分であることを特徴とする請求項 3 記載の導電ペースト。

【請求項 5】

分散剤は、脂肪酸、脂肪族アミン、アルカノールアミド又はリン酸エステルであることを特徴とする請求項 4 記載の導電ペースト。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペースト

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミックグリーンシートとの接着性に優れデラミネーションを発生せず、熱分解性に優れ、しかもスクリーン印刷性にも優れる導電ペーストを得ることができる導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペーストに関する

## 【背景技術】

【0002】

積層型の電子部品、例えば、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような工程を経て製造される。

まず、ポリビニルブチラル樹脂やポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂等のバインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に可塑剤、分散剤等を添加した後、セラミック原料粉末を加え、ボールミル等により均一に混合し、脱泡後に一定粘度を有するセラミックスラリー組成物を得る。得られたスラリー組成物をドクターブレード、リバースロールコーター等を用いて、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム又はSUSプレート等の支持体面に流延成形する。これを加熱等により溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。

【0003】

次いで、得られたセラミックグリーンシート上に内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得、この積層体中に含まれるバインダー成分等を熱分解して除去する処理、いわゆる脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

【0004】

このとき、内部電極を形成するのに用いる導電ペーストとしては、通常、主に電極を構成するパラジウムやニッケル等の金属材料と塗布するセラミックグリーンシート表面に適合する $\alpha$ -テルピネオール等の有機溶剤と、エチルセルロース等のバインダー樹脂とで構成される（例えば、特許文献1及び特許文献2）。

しかし、近年積層セラミックコンデンサには更なる高容量化が求められており、より一層の多層化、薄膜化が検討されている。このように極めて薄膜化が進んだ積層セラミックコンデンサを、従来のエチルセルロースをバインダー樹脂とした導電ペーストを用いて製造した場合、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いたセラミックグリーンシートとの接着性が劣るため、いわゆるデラミネーションと呼ばれる層間剥離が発生しやすく、また、エチルセルロース自体の熱分解性が劣るため、上記積層体を脱脂処理した場合、焼成後にカーボン成分が残留し、電気特性を損なうといった問題点があった。

【0005】

これに対して、セラミックグリーンシートのバインダー樹脂であるポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いた導電ペーストを用いれば、このような層間剥離の問題を解決できると考えられる。しかしながら、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とした導電ペーストでは、スクリーン印刷により導電ペーストを印刷しようとしても、糸引きや目詰まりといった問題を生じ、結果的に版離れが悪くなったり、厚み精度が落ちたりして、パターンを鮮明に描画できずに生産歩留まりを低下させるといった問題があった。

【0006】

【特許文献1】特公平3-35762号公報

【特許文献2】特公平4-49766号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記現状に鑑み、セラミックグリーンシートとの接着性に優れアミノネーションを発生せず、熱分解性に優れ、しかもスクリーン印刷性にも優れる導電ペーストを得ることができる導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペーストを提供することを目的とする。

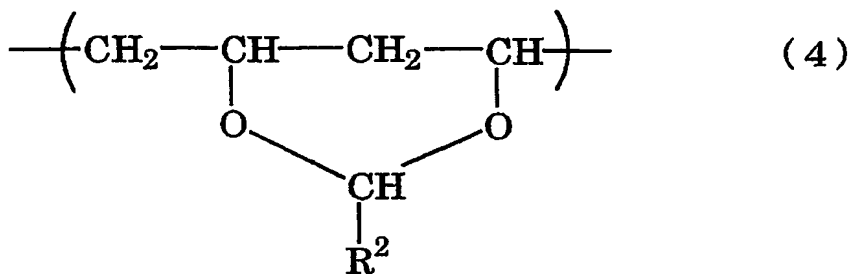
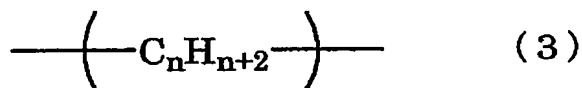
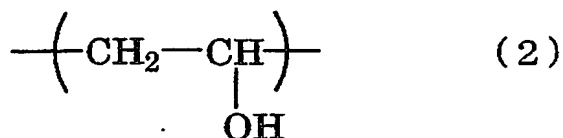
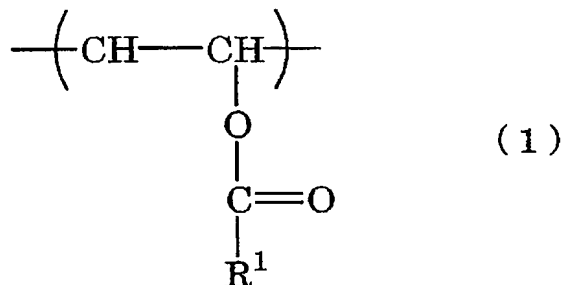
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する導電ペースト用バインダー樹脂である。

【0009】

【化1】



式中、 $\text{R}^1$  は、炭素数1～20の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は、水素、炭素数1～20の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表す。また、 $n$  は1～8の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式(1)で表される構造単位の含有量は0.001～20モル%、一般式(2)で表される構造単位の含有量は20～58モル%、一般式(3)で表される構造単位の含有量は1～20モル%、一般式(4)で表される構造単位の含有量は32～78モル%である。

以下に本発明を詳述する。

【0010】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、一般式(1)で表されるビニルエステル単位、一

般式(2)で表されるビニルアルコール単位、一般式(3)で表される $\alpha$ -オレフィン単位及び一般式(4)で表されるアセタール単位からなる。このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアセタールに類似の構成を有することにより、ポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂とするセラミックグリーンシートとの接着性に極めて優れる。また、各構成単位の比率や $R^1$ 、 $R^2$ の選択、又は、 $n$ の選択により、粘度、チキソトロピー性等の諸性質を調整することができ、スクリーン印刷性に優れた導電ペーストを得ることができる。

#### 【0011】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂において、 $\alpha$ -オレフィン単位の含有量の好ましい下限は1モル%、好ましい上限は20モル%である。1モル%未満であると、得られる導電ペーストの熱分解性が劣ることがあり、20モル%を超えると、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が劣りバインダー樹脂として用いることができなかつたり、得られた導電ペーストの経時粘度安定性が悪化したりすることがある。より好ましい下限は2モル%、より好ましい上限は15モル%である。

#### 【0012】

上記 $\alpha$ -オレフィン単位としては特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチルー1-ペンテン等に由来する単位が挙げられる。なかでも、エチレンに由来するエチレン単位であることが好適である。

#### 【0013】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、更に、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリルメタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等のエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有してもよい。これらのエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有することにより、上記変性ポリビニルアセタール樹脂に経時粘度安定性等を付与することができる。ただし、これらのエチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有する場合であっても、その含有量は2.0モル%未満であることが好ましい。

#### 【0014】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度としては特に限定はされないが、好ましい下限は300、好ましい上限は2400である。300未満であると、スクリーン印刷して得られた塗膜の強度が劣り、クラック等が入りやすくなることがあり、2400を超えると、導電ペーストの粘度が高くなりすぎて、ハンドリング性が低下することがある。

#### 【0015】

このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、 $\alpha$ -オレフィン単位の含有量が1~20モル%、ケン化度が80モル%以上である変性ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。

上記変性ポリビニルアルコールは、ビニルエステルと $\alpha$ -オレフィンとを共重合した共重合体をケン化することにより得ることができる。この場合に用いるビニルエステルとしては、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられ、なかでも経済的な観点から酢酸ビニルが好適である。また、上記エチレン性不飽和単量体に由来する成分を含有する変性ポリビニルアセタールを得る場合には、更にエチレン性不飽和単量体を共重合させる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体と $\alpha$ -オレフィンを共重合し、それをケン化することによって得られる末端変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

## 【0016】

上記変性ポリビニルアルコールのケン化度の下限は80モル%である。80モル%未満であると、変性ポリビニルアルコールの水への溶解性が悪くなるためアセタール化反応が困難になり、また、水酸基量が少ないとアセタール化反応自体が困難となる。

## 【0017】

上記変性ポリビニルアルコールを用いる場合、 $\alpha$ -オレフィン含有量が1~20モル%の範囲の変性ポリビニルアルコールを使用することが必要であるが、 $\alpha$ -オレフィン含有量が1~20モル%の範囲であれば、上記変性ポリビニルアルコールを単独で使用してもよく、最終的に得られた変性ポリビニルアセタール樹脂の $\alpha$ -オレフィン含有量が1~20モル%となるならば、変性ポリビニルアルコールと未変性ポリビニルアルコールを混合して用いてもよい。また、ケン化度においては、アセタール化する際の変性ポリビニルアルコールのケン化度が80モル%以上であれば、それを該変性ポリビニルアルコール単独、又は、ケン化度80モル%以上の変性ポリビニルアルコールとケン化度80モル%未満の変性ポリビニルアルコールを混合して、全体としてケン化度を80モル%以上に調整してから用いてもよい。

## 【0018】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂は、上記変性ポリビニルアルコールをアセタール化することにより製造することができる。アセタール化の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、塩酸等の酸触媒の存在下で上記変性ポリビニルアルコールの水溶液に各種アルデヒドを添加する方法等が挙げられる。

## 【0019】

上記アセタール化に用いるアルデヒドとしては特に限定されず、例えばホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドを含む）、アセトアルデヒド（パラアセトアルデヒドを含む）、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキサール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 $\beta$ -フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられる。なかでも、アセトアルデヒド又はブチルアルデヒドが、生産性と特性バランス等の点で好適である。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0020】

上記アセタール化のアセタール化度は、単独アルデヒド、混合アルデヒドのいずれを用いる場合でも、全アセタール化度で40~78モル%の範囲が好ましい。全アセタール化度が40モル%未満では樹脂が水溶性となり、有機溶剤に不溶となり、ペースト作製に支障となる。全アセタール化度が78モル%を超えると、残存水酸基が少なくなつて変性ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれ、ペースト印刷時の塗膜強度が低下することがある。

なお、本明細書において、アセタール化度の計算方法としては、変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2個の水酸基からアセタール化されて形成されていることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用してアセタール化度のモル%を計算する。

## 【0021】

本発明の導電ペースト用バインダー樹脂は、上記変性ポリビニルアセタール樹脂単独からなるものであってもよく、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等の通常バインダー樹脂として用いられる樹脂との混合樹脂であってもよい。この場合、上記変性ポリビニルアセタール樹脂の含有量の好ましい下限は30重量%である。

## 【0022】

本発明の導電ペースト用バインダー樹脂を含有する導電ペーストもまた、本発明の1つである。



本発明の導電ペーストは、上記変性ポリビニルアセタール樹脂の他に、導電性成分を含む無機固形分、分散剤及び溶剤成分を含有する。分散剤を含有することにより、導電性成分を含む無機固形分の分散性が良くなり、導電ペースト中での充填密度が高くなるため、焼結時の体積変化が小さくなり、デラミネーションやクラックの発生が生じにくくなる。上記無機固形分としては十分な導電性を示すものであれば特に限定されず、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、銅やこれらの合金等からなる微粒子等が挙げられる。これらの無機固形分は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0023】

上記分散剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪酸、脂肪族アミン、アルカノールアミド、リン酸エステルが好適である。

上記脂肪酸としては特に限定されず、例えば、ベヘニン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、カプリン酸、カプリル酸、ヤシ脂肪酸等の飽和脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、牛脂脂肪酸、ヒマシ硬化脂肪酸等の不飽和脂肪酸等が挙げられる。なかでも、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸等が好適である。

上記脂肪族アミンとしては特に限定されず、例えば、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、アルキル（ヤシ）アミン、アルキル（硬化牛脂）アミン、アルキル（牛脂）アミン、アルキル（大豆）アミン等が挙げられる。

上記アルカノールアミドとしては特に限定されず、例えば、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド、牛脂脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等が挙げられる。

上記リン酸エステルとしては特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルリン酸エステルが挙げられる。

#### 【0024】

上記有機溶剤としては、上記バインダー樹脂を溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、 $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；ターピネオールアセタート等が挙げられる。

#### 【0025】

本発明の導電ペーストは、本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、潤滑剤、分散剤、帯電防止剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。

#### 【0026】

本発明の導電ペーストにおける各成分の配合量としては特に限定されないが、本発明の導電ペースト用バインダー樹脂1～10重量%、導電性成分を含む無機固形分30～70重量%、及び、分散剤0.05～5重量%を含有し、他の全量が溶剤成分であることが好ましい。

上記導電ペースト用バインダー樹脂の含有量が1重量%未満であると、得られる導電ペーストの成膜性能が劣ることがあり、10重量%を超えると、脱脂・焼成後にカーボン成分が残留しやすくなる。

上記無機固形分の含有量が30重量%未満であると、導電成分が少なく有機成分が多いことから、焼成後の収縮率変化が大きく、またカーボン成分が残留しやすくなる。70重量%を超えると、導電ペーストの粘度が高くなりすぎて、塗工、印刷ができないことがある。

上記分散剤の含有量が0.05重量%未満であると、分散性効果が得られないことがあり、5重量%を超えると、分散性がかえって悪化することがある。より好ましい下限は0.1重量%、より好ましい上限は3重量%である。

#### 【発明の効果】

#### 【0027】

本発明によれば、セラミックグリーンシートとの接着性に優れデラミネーションを発生せ

ず、熱分解性に優れ、しかもスクリーン印刷性にも優れる導電ペーストを得ることができる導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペーストを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0029】

(実施例1)

重合度1700、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコール193gを純水2900gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を28℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸20gとn-ブチルアルデヒド115gとを添加し、液温を20℃に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を30℃、5時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。得られた変性ポリビニルアセタール樹脂をDMSO-d<sub>6</sub> (ジメチルスルホキシド) に溶解し、<sup>13</sup>C-NMR (核磁気共鳴スペクトル) を用いてブチラール化度を測定したところ、ブチラール化度は65モル%であった。

【0030】

無機固形分としてニッケル微粒子 (三井金属社製、「2020SS」) 100重量部に対して、得られた変性ポリビニルアセタール樹脂7重量とα-テルピネオール60重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

【0031】

(実施例2)

重合度1000、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコールを用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタールを得た。

得られた変性ポリビニルアセタールのブチラール化度は76モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタールを用いた以外は実施例1と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0032】

(実施例3)

重合度800、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコールを用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタールを得た。

得られた変性ポリビニルアセタールのブチラール化度は71モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタールと、市販のポリビニルブチラール樹脂 (積水化学工業社製、エスレックB「BM-S」) とを重量比6:4で混合した混合樹脂をバインダー樹脂として用いた以外は実施例1と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0033】

(実施例4)

重合度600、エチレン含有量5mol%、ケン化度93mol%の変性ポリビニルアルコールを用い、アセタール化させるアルデヒドとしてn-ブチルアルデヒドとアセトアルデヒド混合物 (重量比で2:1) を用いた以外は実施例1と同様の方法により変性ポリビニルアセタールを得た。得られた変性ポリビニルアセタールのアセタール化度は73モル%であった。

得られた変性ポリビニルアセタールを用いた以外は実施例1と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0034】

(実施例5)

無機固形分としてニッケル微粒子 (三井金属社製、「2020SS」) 30重量部に対して、実施例1で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂10重量、分散剤としてオレイン

酸 0.05 重量部及び  $\alpha$ -テルピネオール 59.95 重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

【0035】

(実施例 6)

無機固形分としてニッケル微粒子 (三井金属社製、「2020SS」) 70 重量部に対して、実施例 1 で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂 1 重量、分散剤としてラウリルアミン 5 重量部及び  $\alpha$ -テルピネオール 24 重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

【0036】

(実施例 7)

無機固形分としてニッケル微粒子 (三井金属社製、「2020SS」) 50 重量部に対して、実施例 1 で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂 5 重量、分散剤としてラウリン酸ジエタノールアミド 5 重量部及び  $\alpha$ -テルピネオール 40 重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

【0037】

(実施例 8)

無機固形分としてニッケル微粒子 (三井金属社製、「2020SS」) 50 重量部に対して、実施例 1 で得られた変性ポリビニルアセタール樹脂 5 重量、分散剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸 (日光ケミカルズ社製、NIKKOL TDP-2) 1 重量部及び  $\alpha$ -テルピネオール 44 重量部とを加え、三本ロールで混練して導電ペーストを得た。

【0038】

(比較例 1)

バインダー樹脂として、エチルセルロース (ダウ社製、「STD 型」) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0039】

(比較例 2)

バインダー樹脂として、ポリビニルブチラール樹脂 (積水化学工業製、エスレック B「BM-S」) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0040】

(比較例 3)

バインダー樹脂として、アクリル樹脂 (ローム&ハース社製、「B-66」) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により導電ペーストを作製した。

【0041】

(評価)

実施例 1～8 及び比較例 1～3 で作製したバインダー樹脂及び導電ペーストについて以下の方法により評価を行った。

結果を表 1 に示した。

【0042】

(1) バインダー樹脂の熱分解性の評価

バインダー樹脂 10 mg を窒素雰囲気中で、昇温速度 10℃/分で、常温から 700℃まで加熱し、生成した熱分解残渣量を測定した。

【0043】

(2) セラミックグリーンシート積層体の熱分解性及びアミン発生性の評価

ポリビニルブチラール樹脂 (積水化学工業製、エスレック B「BM-S」、重合度 800) 10 重量部を、トルエン 30 重量部とエタノール 15 重量部との混合溶剤に加え、攪拌溶解し、更に、可塑剤としてジブチルフタレート 3 重量部を加え、攪拌溶解した。得られた樹脂溶液に、セラミック粉末としてチタン酸バリウム (堺化学工業製「BT-01 (平均粒径 0.3  $\mu$ m) 」) 100 重量部を加え、ボールミルで 48 時間混合してセラミックスラリー組成物を得た。得られたスラリー組成物を、離型処理したポリエステルフィルム

上に、乾燥後の厚みが約  $5\mu\text{m}$  になるように塗布し、常温で 1 時間風乾し、熱風乾燥機、 $80^{\circ}\text{C}$  で 3 時間、続いて  $120^{\circ}\text{C}$  で 2 時間乾燥させてセラミックグリーンシートを得た。

#### 【0044】

セラミックグリーンシートを  $5\text{cm}$  角の大きさに切断し、これにスクリーン印刷用導電ペーストをスクリーン印刷したものを 100 枚積重ね、温度  $70^{\circ}\text{C}$ 、圧力  $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 、10 分間の熱圧着条件で圧着して、セラミックグリーンシート積層体を得た。

得られたセラミックグリーンシート積層体を窒素雰囲気、昇温速度  $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $450^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、5 時間保持後、更に昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $1350^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、10 時間保持してセラミック焼結体を得た。得られたセラミック焼結体について目視にて観察し、以下の基準によりセラミックグリーンシート積層体の熱分解性を評価した。

○：均一に焼結されており、セラミックパウダー以外のものは認められない

△：シート内に黒色の点状のものが一部まれに確認される

×：シート内に黒色の点状のものがかなり多く確認される

#### 【0045】

更に、この焼結体を常温まで冷却した後、半分に割り、ちょうど 50 層付近のシートの状態を電子顕微鏡で観察し、セラミック層と導電層とのデラミネーションの有無観察し、以下の基準により接着性を評価した。

○：デラミネーションなし

×：デラミネーションあり

#### 【0046】

##### (3) スクリーン印刷性の評価

300 メッシュのポリエステル版を用いて、20 本/cm のラインパターンを連続して印刷したときに、印刷に不具合が発生したときの回数をカウントした。

#### 【0047】

【表 1】

|      | バインダー樹脂の<br>熱分解残渣量(%) | セラミックグリーンシート積層体 |     | スクリーン印刷性 |
|------|-----------------------|-----------------|-----|----------|
|      |                       | 熱分解性            | 接着性 |          |
| 実施例1 | 0.05                  | ○               | ○   | >100     |
| 実施例2 | 0.08                  | ○               | ○   | >100     |
| 実施例3 | 0.10                  | ○               | ○   | >100     |
| 実施例4 | 0.05                  | ○               | ○   | >100     |
| 実施例5 | 0.12                  | ○               | ○   | >100     |
| 実施例6 | 0.03                  | ○               | ○   | >100     |
| 実施例7 | 0.05                  | ○               | ○   | >100     |
| 実施例8 | 0.05                  | ○               | ○   | >100     |
| 比較例1 | 3.40                  | △               | ×   | >100     |
| 比較例2 | 2.50                  | ×               | ○   | <10      |
| 比較例3 | 0.00                  | ○               | ×   | >100     |

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0048】

本発明によれば、セラミックグリーンシートとの接着性に優れデラミネーションを発生せず、熱分解性に優れ、しかもスクリーン印刷性にも優れる導電ペーストを得ることができる導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペーストを提供できる。

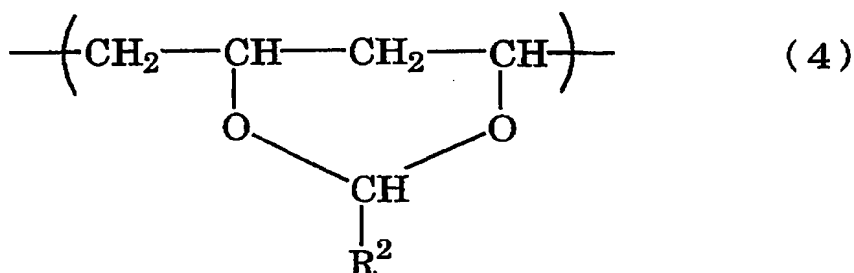
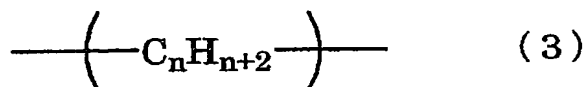
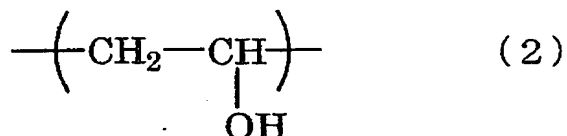
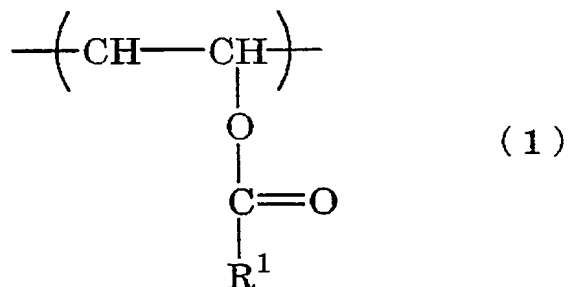
## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 セラミックグリーンシートとの接着性に優れデラミネーションを発生せず、熱分解性に優れ、しかもスクリーン印刷性にも優れる導電ペーストを得ることができる導電ペースト用バインダー樹脂及び導電ペーストを提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）、（２）、（３）及び（４）で表される構造単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂を含有する導電ペースト用バインダー樹脂。

## 【化１】



式中、 $\text{R}^1$  は、炭素数 1～20 の直鎖又は枝分かれ状のアルキル基を表し、 $\text{R}^2$  は、水素、炭素数 1～20 の直鎖、枝分かれ状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表す。また、 $n$  は 1～8 の整数を表す。更に、変性ポリビニルアセタール樹脂中、一般式（１）で表される構造単位の含有量は 0.001～20 モル％、一般式（２）で表される構造単位の含有量は 20～58 モル％、一般式（３）で表される構造単位の含有量は 1～20 モル％、一般式（４）で表される構造単位の含有量は 32～78 モル％である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2004-079083 |
| 受付番号    | 50400451995    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 末武 実 1912      |
| 作成日     | 平成16年 5月27日    |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月18日



特願 2 0 0 4 - 0 7 9 0 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 7 4 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号  
氏 名 積水化学工業株式会社